

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-216278

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

B29D 23/00
 B29C 69/00
 B32B 1/08
 B32B 27/00
 B32B 27/12
 B32B 27/30
 B65D 63/10
 // B29K 27:12

(21)Application number : 07-023147

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 10.02.1995

(72)Inventor : KITAMURA KOICHI
 ITO HIROAKI
 OSADA HIDETO

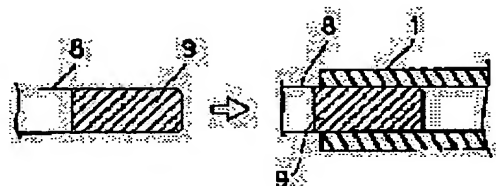
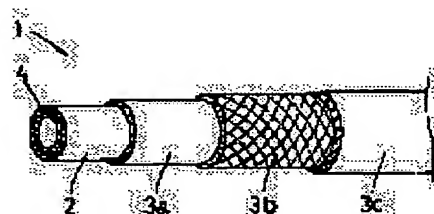
(54) HOSE, ITS MANUFACTURE, AND HOSE CONNECTED STRUCTURE USING THAT

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a sealed property of a hose connected structure from being deteriorated with time by a method wherein a lubricating layer having a fluorine-modified silicone as a main component is formed on an inner peripheral surface of a fluororubber made inner layer.

CONSTITUTION: A fluororubber made inner layer 2 and an intermediate rubber layer 3a are formed, and a reinforced yarn layer 3b is formed on an outer periphery of the intermediate rubber layer 3a. Then, specific unvulcanized rubber is extrusion molded on an outer periphery of the reinforced yarn layer 3b, and a skin rubber layer 3c is formed. A lubricating layer 4 is formed on an inner peripheral surface of the fluororubber made inner layer 2 of the four layer structured hose 1. A spindle 8 having an outer diameter almost equal to the inner diameter of the hose is prepared, and a lubricant 9 having a fluoromodified silicone as a main component is applied onto an outer peripheral surface of the tip part.

Then, the spindle 8 is inserted by a specific length into an end part of the hose 1, and pulled out thereafter. Thereby, the lubricating layer 4 to which the lubricant is applied is formed onto the inner peripheral surface of the fluororubber made inner layer 2 of the hose 1.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-216278

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

| (51) Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 片内整理番号 | P 1 | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|---------------|--------|
| B 2 9 D 23/00 | | 7725-4F | B 2 9 D 23/00 | |
| B 2 9 C 69/00 | | 8413-4F | B 2 9 C 69/00 | |
| B 3 2 B 1/08 | | | B 3 2 B 1/08 | B |
| 27/00 | 1 0 1 | | 27/00 | 1 0 1 |
| 27/12 | | | 27/12 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-23147
(22) 出願日 平成7年(1995)2月10日

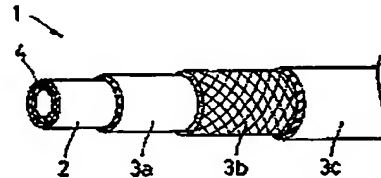
(71) 出願人 000219502
東海ゴム工業株式会社
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地
(72) 発明者 北村 浩一
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内
(72) 発明者 伊藤 弘昭
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内
(72) 発明者 長田 英仁
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 ホースおよびその製法ならびにそれを用いたホース接続構造

(57) 【要約】

【目的】 金属製パイプと接続した際、シール性が長期間保持されるホースを提供する。

【構成】 フッ素ゴム製内層2を有し、この内層2の内周面に、潤滑層4が形成されているホース1であって、上記潤滑層4が、フッ素変性シリコーンを主成分とする潤滑層4である。



1:ホース
2:フッ素ゴム製内層
4:フッ素変性シリコーンを主成分とする潤滑層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素ゴム製内層を有し、この内層の内層面に、潤滑層が形成されているホースであって、上記潤滑層が、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層であることを特徴とするホース。

【請求項2】 フッ素変性シリコンの25℃の粘度が、50～1000cStの範囲である請求項1記載のホース。

【請求項3】 未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を有するホースを作製し、このホース内層の内層面に、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布して潤滑層を形成することを特徴とするホースの製法。

【請求項4】 未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を有するホースを作製し、このホース内部でフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤溶液を循環させた後、上記潤滑剤溶液の溶媒を揮発させることによりフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層を形成することを特徴とするホースの製法。

【請求項5】 未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を有するホースを作製する際に、予め、上記マンドレル表面にフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布し、このマンドレル表面上で上記未加硫フッ素ゴムを押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を形成して、上記マンドレル表面の上記潤滑剤を上記フッ素ゴム製内層の内層面に転写することによりフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層を形成することを特徴とするホースの製法。

【請求項6】 フッ素変性シリコンの25℃の粘度が、50～1000cStの範囲である請求項3～5のいずれか一項に記載のホースの製法。

【請求項7】 フッ素ゴム製内層を有するホースの端部に金属製パイプの端部が嵌入されているホース接続構造であって、上記ホースのフッ素ゴム製内層と金属製パイプとの界面において、接続の際にはフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層が介在し、最終的には、上記フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層が上記界面から消失していることを特徴とするホース接続構造。

【請求項8】 上記フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層が、熱処理により、フッ素ゴム製内層中に浸透して上記界面から消失する請求項7記載のホース接続構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属製パイプと接続して使用されるホースおよびその製法ならびに上記ホースの接続構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ホースは、自動車の燃料配管に使用され

るなど、各種装置や機械において使用される基本的な部材である。そして、ホースは、ゴム層、御脂層、補強糸層等が積層された多層構造をとることが、一般的である。例えば、自動車等の燃料配管に使用されるホースとして、4層構造のホースがあげられる。図2に示すように、このホースは、内層2がフッ素ゴムから形成され、この外層に中間ゴム層3a、補強糸層3b、外皮ゴム層3cが、順次積層されている。このように、燃料と直接接する内層2が、フッ素ゴムから形成されていることで、ガソリン等のホース外部への揮発が防止され、またホースの劣化も防止される。また、この内層2の外層に、上記各層の層3a、3b、3cを積層形成することにより、ホースが、耐磨耗性や耐圧性等の種々特性を備えるようになる。

【0003】このような燃料配管等に使用されるホースは、通常、エンジンや燃料タンク等の金属製パイプと接続される。このホースと金属製パイプとの接続構造の一例を説明すると、図5に示すように、ホース1aの端部内に、金属製パイプ6の端部が嵌入されており、金属製パイプ6は、その先端にニップルが1つ形成され、またホース1aは、ホースクランプ5により、ホース先端部が締めつけられて、金属製パイプ6から外れないように固定されている。そして、通常、ホース1aのフッ素ゴム製内層内層面には、ジメチルシリコン等の潤滑剤が塗布されて潤滑層が形成されている。これは、ホース1a端部内への金属製パイプ6端部の挿入を容易にし、ホース1aと金属製パイプ6との接続作業効率を向上させるためである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このようなホース接続構造では、シール性が重要な要求特性とされる。すなわち、シール性が悪いと、例えば、燃料配管でのホース接続構造では、燃料の漏出が生じ、コスト的に無駄となるだけでなく、漏出燃料に引火して重大な事故が発生する恐れがあるからである。

【0005】しかし、上記ホース接続構造では、接続当初は、シール性があるが、経時的にシール性が低下してしまう。すなわち、ホースを金属製パイプに接続した当初は、ホース自身が有する弾性力（ゴム弾性）により金属製パイプに密着しているため、シール性が保持されている。しかし、この弾性力もゴムの経時的劣化に伴い低下する。特に、自動車等のエンジンルーム内では、エンジン等の発熱により、ホースゴムの劣化が促進されて、ゴム弾性の低下が短期に起こるようになる。この場合、ホースクランプを強く締めつけても、ホース接続構造のシール性の低下を防止することができない。このようにして、ホースを金属製パイプに接続してから、数年でシール性が低下し、ホースを取り替える必要が生ずる。

【0006】この問題を解決する方法として、図6に示すようなホース接続構造が提案され、一部で実施されて

いる。図示のように、ホース1aの端部内に、金属製パイプ6aの端部が嵌入し、ホース1aの先端部が、ホースクランプ5aにより締めつけられている。また、ホース1aの先端部の内周面と金属製パイプ6a先端部の外周面の界面には、接着剤による接着層7が形成されている。また、金属製パイプ6aの他端部は、継手金具26が一体形成されている。このように、図6に示すホース接続構造は、ホースクランプ5aで締めつけられることにより、ホース1aの金属製パイプ6aへの固定を確実なものとするとともに、接着層7の形成により化学的に両者の密着性の向上を図っている。この結果、このホース接続構造では、シール性の経時的な低下が防止される。

【0007】しかし、このホース接続構造は、コスト的に不利であるという重大な欠点がある。すなわち、パイプの他端部に継手金具が一体形成されている金属製パイプは、高価であり、また、接着剤のコストが新たにかかることとなる。そして、ホースと金属製パイプの接続において、接着剤を塗布して接着層を形成する工程が必要となり、工数が多くなる。また、ホースクランプを取り付ける作業も、前述のホース接続構造（図5参照）に比べ、煩雑な作業となる。

【0008】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、ホース接続構造のシール性の経時的な低下が生じないホースおよびその製造ならびに上記ホースを用いたホース接続構造の提供をその目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、フッ素ゴム製内層を有し、この内層の内周面に、潤滑層が形成されているホースであって、上記潤滑層が、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層であるホースを第1の要旨とする。

【0010】また、本発明は、未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を有するホースを作製し、このホース内層の内周面に、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布して潤滑層を形成するホースの製法を第2の要旨とし、未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を有するホースを作製し、このホース内部でフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤溶液を循環させた後、上記潤滑剤溶液の濃度を調整させることによりフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層を形成するホースの製法を第3の要旨とし、未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を有するホースを作製する際に、予め、上記マンドレル表面にフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布し、このマンドレル表面上で上記未加硫フッ素ゴムを押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を形成して、上記マンドレル表面の上記潤滑剤を上記フッ素ゴム製内層の内周面に転写することにより

フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層を形成するホースの製法を第4の要旨とする。

【0011】そして、本発明は、フッ素ゴム製内層を有するホースの端部内に金属製パイプの端部が嵌入されているホース接続構造であって、上記ホースのフッ素ゴム製内層と金属製パイプとの界面において、接続の際にはフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層が介在し、最終的には、上記フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層が上記界面から消失しているホース接続構造を第5の要旨とする。

【0012】

【作用】本発明者らは、上記目的を達成するために、一連の研究を遂げた。そして、この研究の当初では、ホース接続構造のシール性の経時的低下機構について詳細に検討した。この結果、ホース内周面に形成される潤滑層が、ホース接続構造のシール性低下の重要な因子であることを突き止めた。すなわち、上記潤滑層の残存量により、ホース接続構造のシール性の経時的低下の程度が左右されるのである。一方、ホース内層の形成材料として使用されるフッ素ゴムは、金属と強固に張りつくことが知られている（森邦夫、高松成亮、渡辺明善、日本ゴム協会誌、62、1989年発行）。これは、図13に示すように、フッ素ゴム分子骨格中のフッ素原子（F）と、金属中に導入された水酸基（OH）とが、水素結合をすることに起因するものと推察されている。同図において、Mは金属原子を示す。この事実と、本発明者らが得た上記知見とを考え合わせると、上記潤滑層の存在により、フッ素ゴムと金属製パイプとの界面での水素結合の生成が阻害されることが、シール性の経時的低下の原因であると結論することができた。しかし、潤滑層は、ホースと金属製パイプとの接続工程において必要不可欠のものである。そこで、本発明者らは、さらに研究を続行し、ホース接続構造のシール性の経時的低下の問題と、ホース接続工程での金属製パイプの挿入性の問題という相反する2つの問題を同時解決する技術の開発を行った。そして、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を用いて潤滑層を形成すると、ホースと金属製パイプとの接続の際には、この潤滑剤の作用により、ホース端部内へ金属製パイプを容易に挿入することが可能となるとともに、接続後では、この潤滑層が、ホース内層のフッ素ゴム中に浸透して消失し、フッ素ゴム製内層と金属製パイプとの界面に充分量の水素結合が生起することを見出し本発明に到達した。この結果、ホースが、熱等により経時的に劣化して弾性が低下しても、ホースのフッ素ゴム製内層と金属製パイプとが強固に張りついて、シール性の低下が防止されるようになる。

【0013】また、ホースのフッ素ゴム製内層内周面へのフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層の形成は、例えば、つぎの3種類の方法により行うことができる。すなわち、まず、フッ素ゴム製内層を有するホース

を作製し、このホースの上記フッ素ゴム製内層内周面にフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布する塗布法があげられる。この塗布法では、ホース端部等の特定部位に選択的に潤滑層を形成することが可能である。また、フッ素ゴム製内層を有するホースを作製し、このホース内部でフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤溶液を循環させる循環法があげられる。そして、未加硫フッ素ゴムをマンドレル表面上で押出成形した後加硫してフッ素ゴム製内層を形成する際に、上記マンドレル表面にフッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を塗布することにより、上記押出成形時に、マンドレル表面の上記潤滑剤をフッ素ゴム製内層内周面に転写させる転写法があげられる。これら循環法および転写法によれば、ホース内層内周面全体に潤滑層を形成することが可能となる。

【0014】なお、本発明で「フッ素変性シリコンを主成分とする」とは、潤滑層あるいは潤滑剤の全体の60重量%以上の割合をいい、フッ素変性シリコンのみからなる場合も含める趣旨である。

【0015】つぎに、本発明について詳しく説明する。

【0016】本発明のホースは、フッ素ゴム製内層を有し、この内層内周面に、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層が形成されたものである。

【0017】本発明のホースの一例を、図1に示す。このホース1は、フッ素ゴム製内層2の外周に、中間ゴム層3a、補強糸層3b、外皮ゴム層3cが順次積層形成されて4層構造をとっている。そして、上記フッ素ゴム製内層2の内周面には、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑層4が形成されている。

【0018】上記フッ素ゴム製内層2の形成材料であるフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン-6フッ化プロ*

*ビレン共重合体、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン-4フッ化エチレン共重合体、4フッ化エチレン-プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-4フッ化エチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体等があげられる。このなかで、耐ガソリン性とコストのバランスが優れるという理由から、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-6フッ化ビニリデン-4フッ化エチレン共重合体が好ましい。

【0019】このフッ素ゴムには、加硫剤や加硫促進剤等の各種添加剤が配合される。上記加硫剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ジシナミリデンヘキサジアミン、ビスアミノシクロヘキシルメタンカルバメート、ビスフェノールAF、ジ-tertブチルパーオキシアルカン等があげられる。また加硫促進剤としては、MgO、PbO、CaO等の金属酸化物、Ca(OH)、四級アンモニウム塩、四級フォスフォニウム塩、トリアリルイソシアヌレート等があげられる。そして、その他の添加剤としては、脂肪酸塩等の加工助剤があげられる。

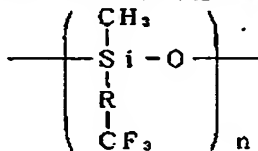
【0020】このフッ素ゴム製内層2の厚みは、通常、0.1~1.5mm、好ましくは0.2~1.0mm、特に好ましくは0.3~0.7mmである。

【0021】つぎに、上記潤滑層4は、フッ素変性シリコンを主成分とするものであり、通常、フッ素変性シリコンを主成分とする潤滑剤を用いて形成される。

【0022】上記フッ素変性シリコンとしては、例えば、下記一般式(1)および一般式(2)に示すものがあげられる。

【0023】

【化1】



--- (1)

上記式(1)において、Rは、アルキル基であり、nは、8~26の数字である。

【0024】

【化2】

0mmのホースを作製した。このホースの作製において、潤滑層の形成以外は、実施例2と同じである。また潤滑剤として、フッ素変性シリコーン(FS1265-300cSt、京レダウコーニングシリコーン社製)を用いた。

【0087】このようにして得られたホースを70mmの長さに切断し、ホース内を調べたところ、フッ素ゴム製内層内周面の全体に潤滑層が形成されていた。そして、この長さ70mmのホースについて、挿入性、はりつき力、シール性の各試験を上記の方法により行った。その結果、挿入力が、9kgfであり、はりつき力が、33kgf/cmであり、シール性が、32kgf/cm²であった。このことから、この実施例のホースは、挿入性、密着性、シール性の特性に優れているといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のホースの一実施例の構成図である。

【図2】4層構造のホースの構成図である。

【図3】本発明のホース接続構造の一実施例において、潤滑層が存在する状態を示す断面図である。

【図4】本発明のホース接続構造の一実施例において、潤滑層が消失した状態を示す断面図である。

【図5】ホース接続構造の一例を示す断面図である。

【図6】ホース接続構造のその他の例を示す断面図である。

*【図7】スピンドルを用いてホース内層内周面に潤滑剤を塗布する状態を示す説明図である。

【図8】循環法により、ホース内層内周面に潤滑層を形成する状態を示す説明図である。

【図9】転写法により、ホース内層内周面に潤滑層を形成する状態を示す説明図である。

【図10】挿入力を測定する状態を示す説明図である。

【図11】はりつき力を測定する状態を示す説明図である。

10 【図12】シール性を測定する状態を示す説明図である。

【図13】フッ素ゴムと金属製パイプとの間の水素結合を説明する説明図である。

【図14】潤滑剤の粘度と剥離力との関係を示すグラフ図である。

【図15】潤滑剤の粘度と挿入力との関係を示すグラフ図である。

【図16】潤滑剤の粘度とはりつき力との関係を示すグラフ図である。

20 【図17】はりつき力とシール性との関係を示すグラフ図である。

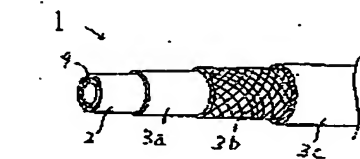
【符号の説明】

1 ホース

2 フッ素ゴム製内層

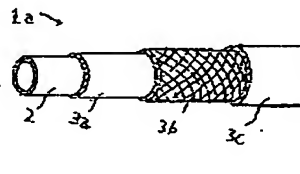
* 4 フッ素変性シリコーンを主成分とする潤滑層

【図1】

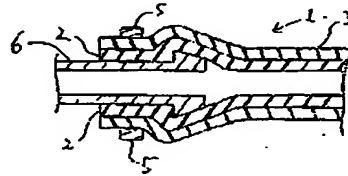


1: ホース
2: フッ素ゴム製内層
4: フッ素変性シリコーンを主成分とする潤滑層

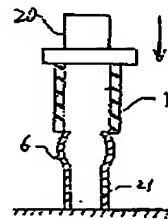
【図2】



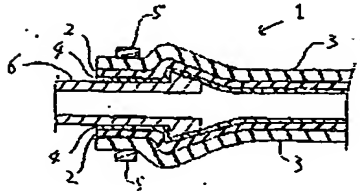
【図4】



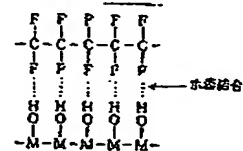
【図10】



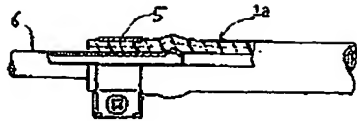
【図3】



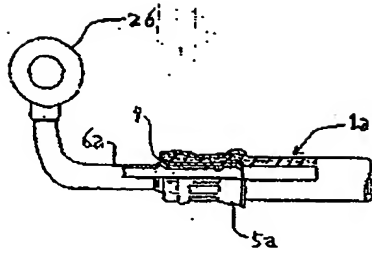
【図13】



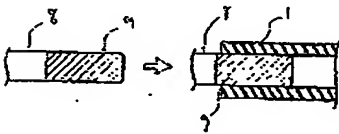
【図5】



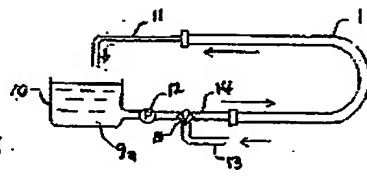
【図6】



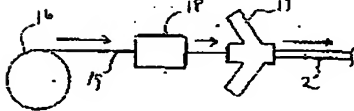
【図7】



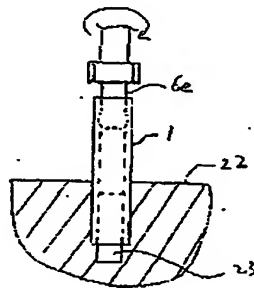
【図8】



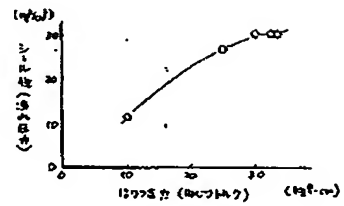
【図9】



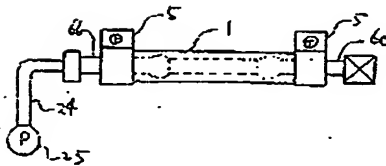
【図11】



【図17】



【図12】



【図15】

